

PCT/JP 2004/015482

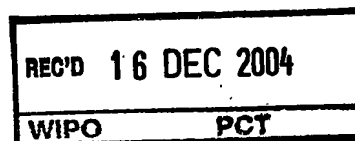
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日



出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 6 4 9 2 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 4 9 2 6]

出 願 人
Applicant(s): 日本原子力研究所
住友電工ファインポリマー株式会社

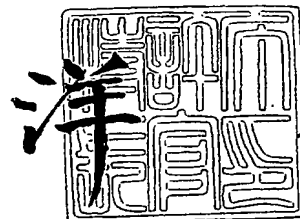
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 9 8 4 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 15262
【提出日】 平成15年10月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08B 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 長澤 尚胤
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 八木 敏明
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 吉井 文男
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
 【氏名】 金澤 進一
【特許出願人】
 【識別番号】 000004097
 【氏名又は名称】 日本原子力研究所
【特許出願人】
 【識別番号】 599109906
 【氏名又は名称】 住友電工ファインポリマー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072660
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大和田 和美
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045034
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0205782

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者が架橋により一体化されていることを特徴とする生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 2】

ゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）が 50%～95%の架橋構造である請求項 1 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 3】

上記疎水性多糖類誘導体は水酸基の置換度が 2.0 以上 3.0 以下の誘導体からなり、該疎水性多糖類誘導体は、生分解性脂肪族ポリエステル 100 重量部に対して 5 重量%以上 30 重量%以下で配合されている請求項 1 または請求項 2 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 4】

架橋型多官能性モノマーが配合され、生分解性脂肪族ポリエステル 100 重量%に対して 0.5 重量%以上 3 重量%以下とされている請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 5】

上記生分解性脂肪族ポリエステルとして、ポリ乳酸またはポリブチレンサクシネート、
上記疎水性多糖類誘導体として、酢酸エステルスターチ、脂肪酸エステルスターチまたは酢酸エステルセルロース、

上記架橋型多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレートやトリメタアリルイソシアヌレート等のアリル基を有するモノマーが用いられている請求項 4 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 6】

上記生分解性脂肪族ポリエステルの融点および上記疎水性多糖類誘導体の軟化点以上で且つ実質的な溶融成形温度が、150℃～200℃以下で、

上記温度近傍の高温時における抗張力が 30～70 g/mm²で且つ伸び率が 50～200%で、伸びが小さく抗張力が大きい請求項 1 乃至請求項 5 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物。

【請求項 7】

生分解性脂肪族ポリエスエル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの 3 つを、生分解性脂肪族ポリエスエルの融点以上の温度において混合した後に、該混合物を成形し、該成形品に電離性放射線を照射することを特徴とする生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法。

【請求項 8】

上記生分解性脂肪族ポリエスエル 100 重量%に対して、上記疎水性多糖類誘導体を 5～30 重量%、上記架橋型多官能性モノマーを 0.5～3 重量%を配合して混合した後、該混合物を成形し、該成形品に電離性放射線を 30～100 kGy で照射している請求項 7 に記載の生分解性を有する耐熱性架橋物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】生分解性を有する耐熱性架橋物および該耐熱性架橋物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は生分解性を有する耐熱性架橋物およびその製造方法に関し、フィルム、容器、筐体などの構造体や部品などプラスチック製品が利用される分野において、特に使用後の廃棄処理問題の解決を図るための生分解性製品或いは部品として好適に用いられるものである。

【背景技術】

【0002】

現在、多くのフィルムや容器に利用されている石油合成高分子材料は、その原料の枯渇、及び加熱廃棄処理に伴う熱及び排出ガスによる地球温暖化、更に燃焼ガス及び燃焼後残留物中の毒性物質による食物や健康への影響、及び廃棄埋設処理地の確保など、様々な社会的な問題が懸念されている。

【0003】

これらの問題に対して、デンプンやポリ乳酸を代表とするなどの生分解性高分子は、石油合成高分子の廃棄処理の問題点を解決する材料として従来から注目されてきた材料である。

生分解性高分子は、石油合成高分子に比べて、燃焼に伴う熱量が少なく自然環境での分解再合成のサイクルが保たれる等、生態系を含む地球環境に悪影響を与えない。中でも、強度や加工性の点で、石油合成高分子に匹敵する特性をもつ脂肪族ポリエステル系の樹脂は、近年注目を浴びてきた素材である。特に、ポリ乳酸は、植物から供給されるデンプンから作られ、近年の大量生産によるコストダウンで他の生分解性高分子に比べて非常に安価になりつつある点から、現在その応用について多くの検討がなされている。

【0004】

ポリ乳酸は、その特性の面から見ても汎用の石油合成高分子に匹敵する加工性、強度を持つことから、その代替材料にもっとも近い生分解性樹脂である。また、アクリル樹脂に匹敵する透明性からその代替や、ヤング率が高く形状保持性がある点からは電気機器の筐体等のABS樹脂の代替等、様々な用途への応用が期待される。

【0005】

しかしながら、ポリ乳酸は60℃近辺と比較的低い温度にガラス転移点をもち、その温度前後でいわゆるガラス板が突然ビニル製のテーブルクロスになってしまうというほどに、ヤング率が激減し、もはや低温時の形状を維持することが困難になるという、致命的な欠点を持つ。

かつ、160℃と比較的高い融点に達するまでは溶融しないポリ乳酸の結晶部分が、大きな塊状を示さない微結晶であり、通常の結晶化度では結晶部分だけで全体の強度を支えるような構造になりにくいこともこの激しいヤング率変化の一因ではあるが、非結晶の部分が自由に動くようになる温度であるガラス転移点前後でその変化が起こることから、非結晶部分が60℃以上で殆ど分子間の相互作用を失うことに大きな原因があると言える。

。

【0006】

高温下での形状保持力が無く、耐熱性の劣る欠点を改善する方法として、非結晶部分を減少させ、ポリ乳酸の結晶化度を90～95%に高めると、60℃以上における軟化を抑制し、その形状を保持することが可能になる。

しかしながら、ポリ乳酸の結晶化度を高める具体的な方法としては、射出成形などでポリ乳酸を一旦溶融させて様々な形状に成形した後、融点以下ガラス転移温度以上の温度で結晶化が進行していくまで長時間そのまま維持しておく必要がある。よって、例えば、ほんの数ミリから1センチ弱の厚みの部品を作るのに、射出成形後、数十分も加温しつつ金型内で維持する必要がある、工業生産的に利用できず現実的なものではない。

【0007】

上記ポリ乳酸の耐熱性を図るために、雑誌「プラスチックエージ」に「高耐熱性ポリ乳酸射出成形グレード アドバンス・テラマック」(非特許文献1)が発表されている。

上記非特許文献1には、ナノオーダーの微細粒子の鉱物フィラーをポリ乳酸に混ぜ込んで、その粒子を核に比較的短い時間で結晶化度を上げる技術が開示されている。

【0008】

上記論文に記載された方法では、従来の数十分から数分のオーダーで金型から取り出すことが可能であり、現実的な製造が可能となりつつある。しかし、工業生産的なコストの面では改善は見られるものの、不透明な粘土フィラーをポリ乳酸の1～5重量%以上も混合しているため、元々ポリ乳酸が持つ透明性が失われ、且つ元々ガラスのように光沢感のあるポリ乳酸表面がフィラーによってザラザラした手触りになり、見た目の悪さなどの欠点があり、利用できる製品が限られることとなる。

【0009】

さらに、配合する鉱物フィラーは元の大きさ以上に分散させることは不可能であるため、強度的なバラツキが発生し易く、また、鉱物フィラーとベースの樹脂の間には基本的に結合はなく、補強効果はもっぱらフィラー自身の強度に依存するため、強度を高めるためにはフィラーの配合量を多くする必要がある、フィラー配合量を多くすると上記透明感や平滑性が損なわれる。さらにまた、フィラーを混合成形した場合、フィラーはベースの樹脂から外に出てくるブリード現象が経時的に起こやすい等の問題がある。

【非特許文献1】「高耐熱性ポリ乳酸射出成形グレード アドバンス・テラマック」
「プラスチックエージ」2003年4月号 第132頁～第135頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、生分解性材料からなり、ガラス転移点以上で激しく低下する形状保持性を改良して耐熱性を付与し、かつ、透明性、表面光沢感および平滑性を損なわない生分解性を有する耐熱性架橋物および、工業生産上も実用性のある製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、この問題について鋭意研究を重ねた結果、生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者を架橋により一体化させることで、上記問題を解決できることを見出した。

さらに、上記耐熱性架橋物を製造する方法として、生分解性脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの3種を、該生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上の温度において、均一に混合した後に、該混合物に電離性放射線を照射することを特徴とする製造方法を知見した。

【0012】

上記知見に基づいてなされた第1の発明は、生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者が架橋により一体化していることを特徴とする耐熱性架橋物を提供している。

上記「一体化」とは、両成分が元来単一では溶解可能な溶媒に、架橋により不溶化した物の成分として、両者の一部が少なくとも含まれることを指す。

【0013】

具体的には、本発明の耐熱性架橋物は、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が50%～95%の架橋構造としている。

ゲル分率の測定は、サンプルシートの所定量を200メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム溶液の中で48時間煮沸したのちに、クロロホルムに溶解したゾル分を除いて残ったゲル分を得る。50℃24時間で乾燥してゲル中のクロロホルムを除去してゲル分の乾燥重量を測定し、以下の式でゲル分率を計算する。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$

【0014】

上記のように、本発明の耐熱性架橋物は、主たる成分は生分解性脂肪族ポリエステルからなるポリマーのゲル分率を50%以上、望ましくは65%以上とし、生分解性脂肪族ポリエステルを疎水性多糖類誘導体と架橋して一体化し、ポリマー内に無数の三次元網目構造としているため、ポリマーのガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を付与することができる。よって、生分解性材料の欠点であった耐熱性を改善でき、従来の石油合成高分子からなる汎用樹脂製品と同様の形状保持力を備え、その代替品として利用でき、かつ、生分解性を有するため破棄処理問題を解決することができる。

【0015】

本発明の本来の目的は、様々な特性において汎用石油合成高分子と同等の特性を持ち、それを代替しうる生分解性を有する耐熱性架橋物を提供することにある。したがって、本発明の目的に供される上記生分解性脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸、そのL体、D体、または混合物、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが上げられるが、コスト面や特性面からは、特にポリ乳酸類が適している。

【0016】

さらに、上記本発明の目的に供される架橋して生分解性脂肪族ポリエステルと一体化させる疎水性多糖類誘導体としては、トウモロコシデンプン、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、小麦デンプン、米デンプン、タピオカデンプン、サゴデンプンなどのデンプンを原料とする、メチルデンプン、エチルデンプンなどのエーテル化デンプン誘導体、酢酸エステルデンプン、脂肪酸エステルデンプンなどのエステル化デンプン誘導体、及びアルキル化デンプン誘導体が挙げられる。

また、疎水性多糖類誘導体としては、セルロースを原料とするデンプン同様の誘導体、およびプルランなどの他の多糖類の誘導体も利用可能である。

【0017】

上記疎水性多糖類誘導体は単独あるいは2種類以上を混合して利用可能であるが、脂肪族ポリエステルと混合する目的を鑑みれば、基本的に水酸基の置換度が1.5以上、望ましくは1.8以上、さらに望ましくは2.0以上に十分置換された誘導体で、すなわち十分疎水化されているものが好適に利用できる。

上記置換度とは、多糖類が1構成単位にもつ3つの水酸基のうち、エステル化などで置換された水酸基の数の平均値をいい、従って、置換度の最大値は3である。多糖類の誘導体は、その置換導入した官能基にも影響されるが、一般に、置換度1.5以下が親水性、1.5以上が疎水性を示す。

【0018】

さらに、これらへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、グリセリンやエチレングリコール、トリアセチルグリセリンなどの常温では液状の可塑剤、あるいは常温では固形の可塑剤としての、ポリグルコール酸やポリビニルアルコール等の生分解性樹脂の添加、あるいは、例えばポリ乳酸に少量のポリカプロラクトンを添加する可塑剤として添加する等、他の生分解性脂肪酸ポリエステルを添加することは可能であるが、本発明においては必須ではない。

【0019】

脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類にアリル基を有するモノマーを配合することが好ましい。このモノマーは両者を単独でも架橋することが可能である。

上記脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類に一分子内に二つ以上の二重結合を持つアクリル系およびメタクリル系のモノマー、例えば1,6ヘキサンジオールジアクリレート（以下、HDDAと記す）、トリメチロールプロパントリメタクリレート（以下、TMP Tと記す）などでも効果はあるが、比較的低濃度で高い架橋度を得るには、次に挙げるアリル基を有するモノマーが有効である。

【0020】

トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレ

ート、トリメタアリルシアヌレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアクリルクロレンテート、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルジプロピルイソシアヌレート、アリルオクチルオキサレート、アリルプロピルフタレート、ビチルアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルカーボネート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルフマレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルフタレート、ジアリルプロピルイソシアヌレート、ジアリルセバセート、ジアリルサクシネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルタトレート、ジメチルアリルフタレート、エチルアリルマレート、メチルアリルフマレート、メチルメタアリルマレート。

【0021】

特にその中でも望ましいのは、トリアリルイソシアヌレート（以下、TAICと記す）、トリメタアリルイソシアヌレート（以下TMAIC）である。また、TAIC、TMAICと、加熱によって相互に構造変換しうる、トリアリルシアヌレートおよびトリメタアリルシアヌレートも実質的に効果は同様である。

【0022】

添加するモノマーの濃度比率は、脂肪酸ポリエステル100重量%に対して0.1重量%以上で効果が認められ、より効果が確実な濃度は0.5～3重量%の範囲であるが、生分解性プラスチックとしての使用を勘案すれば、分解が確実な生分解性脂肪族ポリエステルおよび疎水性多糖類誘導体を99%以上とすることが望ましく、従って、上記モノマーは0.5～1重量%の範囲であることが望ましい。

【0023】

本発明に係わる生分解性を有する耐熱性架橋物は、生分解性脂肪族ポリエステルの融点および疎水性多糖類誘導体の軟化点以上および実質的な溶融成形温度が、150℃～200℃以下で、該温度近傍の高温時における抗張力が30～70 g/mm²で且つ伸び率が50～20%で、伸びが小さく抗張力が大としている。

上記のように、高温下において、伸び率を小さく抗張力を大とし、変形しにくくしているため、高温時の形状保持力を備え、耐熱性を改善しているため、工業製品として汎用し得るものとなる。

【0024】

第2の本発明は、上記本発明の耐熱性架橋物の製造方法として、生分解性脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの3種を、該生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上の温度において、均一に混合した後に、該混合物に電離性放射線を照射することを特徴とする耐熱性架橋物の製造方法を提供している。

【0025】

詳細には、まず、脂肪族ポリエステルおよび疎水性多糖類誘導体の両者が、加熱により溶融または軟化する温度に加熱した状態か、或いはクロロホルムやクレゾール等の両者を溶解しうる溶媒中に溶解・分散した状態とする。次に、そこにモノマーを添加し、これら3つの成分をできるだけ均一に混合する。これら3つの成分は、同時に混合してもよいし、或いはこのうちの2つ、例えば脂肪族ポリエステル中に疎水性多糖類誘導体を十分分散混合させる目的で予め両者のみを混練したもよい。

次に、加熱軟化あるいは溶媒に溶解した状態のまま、あるいは、一旦冷却あるいは溶媒を乾燥除去した後に再び加熱軟化させてプレスし、その後急冷して所望の形状に成形している。

この成形品に対して、架橋反応を生じさせるために電離性放射線を照射している。

【0026】

照射する電離性放射線としては、 γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線照射や電子加速器による電子線が好ましい。また、架橋反応を発生させるために必要な照射量は1 kGy以上で300 kGy程度まで可能であるが、望ましくは30～100 kGyで、30～50 kGyが最も好ましい。

【0027】

上記本発明の製造方法では、TAIC等のアリル系モノマーを利用して、電離性放射線を照射して生分解性脂肪酸ポリエステルと疎水性多糖類誘導体とを架橋一体化しているため、脂肪族ポリエステルの欠点である60℃以上における形状保持性の改良を図るものである。

【0028】

本発明の耐熱性架橋物の主たる成分である生分解性脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの関係は以下のように説明できる。

上記3種の混練物に電離性放射線を照射すると、放射線により活性化された架橋型多官能性モノマーによって、主たる成分である生分解性脂肪族ポリエステルの分子同士、混練された疎水性多糖類誘導体の分子同士、さらに生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の分子間にも架橋構造が形成され、無数の三次元網目構造となる。

疎水性多糖類誘導体は、一体化する生分解性脂肪族ポリエステルの融点付近で軟化する疎水性多糖類誘導体を選択することで両者の加熱混練ができるが、一般に明確な融点を持たず、高温時でも非常に硬い性質を維持する。ポリ乳酸のように160℃付近の融点よりはるかに低い60℃のガラス転移温度以上の温度で柔らかくなって形状保持性が失われる生分解性脂肪族ポリエステルの場合、160℃以上に軟化点を持ち、それ以下の温度では硬く変形しない疎水性多糖類誘導体はその性質で混練物全体に硬い性質を有効に付与する。即ち、本発明において疎水性多糖類誘導体は、単に生分解性脂肪族ポリエステルに混練されているだけではなく、放射線照射によって活性化された架橋型多官能性モノマーによって、両者が一体化して架橋した網目構造に取り込まれているので、このガラス転移温度以上で硬く容易に形状変形しない耐熱性を、生分解性脂肪族ポリエステルを主たる成分とするポリマー全体に効率よく付与することができる。

【0029】

生分解性脂肪酸ポリエステルに配合する疎水性多糖類誘導体は、高温時に固いという点は、鉱物フィラーを入れて補強する前記非特許文献に開示した方法と似ているが、以下の点で優れている。

【0030】

(1) 鉱物フィラーは元の大きさ以上に分散させることは不可能であるのに対して、疎水性多糖類誘導体は、加熱や溶媒溶解による混合時に一旦溶融状態になるため、混合具合を任意に選ぶことで混合前の粒子の大きさから分子の大きさまで、脂肪族ポリエステルと任意のレベルで混合させることが可能である。

【0031】

(2) 鉱物フィラーとベースの樹脂の間には基本的に結合はなく、補強効果はもっぱらフィラー自身の強度に依存するが、疎水性多糖類誘導体は、同じモノマーで架橋するベースの脂肪族ポリエステルとの間にも架橋が起こる。このため、疎水性多糖類誘導体の本来の硬度に、架橋による自身の硬度向上、ベース樹脂との架橋一体化による効果、この3つによって、フィラーとして見た場合の単独の補強効果を上回る耐熱性強度をベースの樹脂に与えることが可能となる。

【0032】

(3) フィラーを混合成形した場合、フィラーはベースの樹脂から外に出てくるブリード現象が経時的に起こる問題があるが、前記(2)と同様の理由で、混合時には未架橋で分子がばらばらになって混合しやすいにも関わらず、疎水性多糖類誘導体は放射線照射後には架橋して、誘導体同士或いは脂肪族ポリエステルと架橋一体化して高分子量化するためにブリードすることは全くない。

【0033】

(4) 鉱物フィラーがその混入でたとえばポリ乳酸の透明性や樹脂表面の光沢を失い、さらにざらついた感触を与えるのに対して、本発明では、混合の具合によって多少透明性は失われるものの軽微で、表面の質感も損なわない。

【0034】

(5) 加工性においては、結晶化度を高めるための高温維持時間は、ナノサイズの鉱物

フィルターを利用する方法では比較的短時間化に成功しているが、本発明では、その時間は全く必要ない。したがって製造時間は大幅に短縮可能である。

【0035】

放射線照射の代わりに化学開始剤を用いて橋かけ反応を発生させる場合、生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上の温度でアリル基を有するモノマーと化学開始剤とを加え、よく混練し、均一に混ぜた後、この混合物からなる成形品を、化学開始剤が熱分解する温度まで上げている。

本発明に使用することができる化学開始剤は、熱分解により過酸化ラジカルを生成する過酸化ジクミル、過酸化プロピオニトリル、過酸化ペンソイル、過酸化ジエチルブチル、過酸化ジアシル、過酸化ペラルゴニル、過酸化ミリストイル、過安息香酸エチルブチル、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリルなどの過酸化物触媒又はモノマーの重合を開始する触媒であればいずれでもよい。橋かけ作用は、放射線照射の場合と同様、空気を除いた不活性雰囲気下や真空中で行うのが好ましい。

【発明の効果】

【0036】

以上に示したように、本発明の耐熱性架橋物は、生分解性脂肪族ポリエステル、特にポリ乳酸の60℃以上における形状保持性を向上させることができる。また、ポリ乳酸に高温時における強度維持のために配合する疎水性多糖類誘導体を用いているため、鉱物フィルターを用いる場合に生じるポリ乳酸の透明性や表面光沢などを大きく損なうことがない。かつ、工業生産的にも多少設定温度を高めにする必要があるものの、従来の射出成形設備で生産性を低下することなく生産することが可能となる。

また、疎水性多糖類誘導体も生分解性である点から、自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないことから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料としての応用が期待される。また、生体への影響がない点から、生体内外に利用される医療用器具への適用にも適した材料となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

以下、本発明の実施形態を説明する。

実施形態の耐熱性架橋物は、生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、該ポリ乳酸に、疎水性多糖類誘導体として酢酸エステルスターチを用いている。さらに、架橋型多官能性モノマーとしてTAICを用い、ポリ乳酸100重量%に対して0.5～3重量%を配合した組成物からなる。

上記3種を混合し、該混合物を射出成形でシートを成形し、該シートに電離性放射線を30～100kGy照射し、TAICにより架橋を促進させて、ポリ乳酸と酢酸エステルスターチを架橋により一体化している。

【0038】

上記耐熱性架橋物は、ゲル分率が50～95%の架橋構造で、上記生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上、疎水性多糖類誘導体の軟化点以上および実質的な熔融成形温度が150℃～200℃以下で、該温度近傍の高温時における抗張力が30～70g/mm²で且つ伸び率が50～20%である。よって、高温環境下で、伸びを小さく抗張力を大として、形状保持力を大としている。

【0039】

なお、本発明は上記実施形態に限定されず、生分解材の原料の種類、疎水性多糖類誘導体の種類および量、架橋型多官能性モノマー種類および配合量をかえることで、電子線の照射量、該電子線の照射により架橋構造（ゲル分率）を本発明の範囲内で変更しえる。

【0040】

（実施例1）

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸（三井化学製レイシアH-100J）を使用した。また、疎水性多糖類誘導体として、酢酸エステルスターチ（日本コーンスターチ製CP-1）の粉末を使用した。

上記多糖類誘導体は、水酸基の置換度が約 2.0 で、水には不溶であるがアセトンに溶解し、完全に疎水性である。また、180℃以上で軟化するものの明確な融点を持たず、非常にヤング率の高い樹脂である。

【0041】

ポリ乳酸 100 重量%に酢酸エステルスターチを 5 重量部を予め混合した。この混合物を、略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、190℃で融解させ、透明になるまで十分溶融混練した。この混合中に、アリル系モノマーの 1 種である T A I C（日本化成株式会社製）を、ポリ乳酸と酢酸エステルスターチの合計に対して 3 重量%添加し、回転数 20 rpm で 10 分間良く練って混合した。

その後、この混練物を 190℃熱プレスにし、ついで 100℃/分で急冷して常温とし、1mm厚のシートを作製した。このシートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器（加速電圧 2 MeV 電流量 1 mA）により電子線を 5～100 kGy で照射し、得られた放射線架橋物を実施例 1 とした。

【0042】

（実施例 2, 3）

脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体に対する T A I C の割合を、実施例 2 では 10 重量%、実施例 3 では 30 重量%とした。これ以外は実施例 1 と同様にした。

（実施例 4）

実施例 4 は疎水性多糖類誘導体として置換度約 2 のセルロースジアセテート（ダイセル株式会社製、酢酸セルロース L-30）を用い、かつ、脂肪族ポリエステルに対する疎水性多糖類誘導体の割合を 10 重量%とした。これ以外は実施例 2 と同様とした。

（実施例 5）

実施例 5 では疎水性多糖類誘導体として、実施例 2 と同一の置換度約 2 のセルロースジアセテートを用い、かつ、脂肪族ポリエステルに対する疎水性多糖類誘導体の割合を 30 重量%とした。これ以外は実施例 3 と同様とした。

これ以外は実施例 2 および 3 と同様にして、それぞれ実施例 4、実施例 5 とした。

（実施例 6）

脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート（昭和高分子製ビオノーレ #1020）を用い、疎水性多糖類誘導体として脂肪酸エステルスターチ（日本コーンスターチ製 CP-5）を用いた。上記脂肪酸エステルスターチは置換度が約 2、脂肪酸の平均炭化水素長約 10 である。

実施例 3 と同様に脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体に対する T A I C の割合を 3 重量%とした。

上記脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体とを軟化温度の 150℃で混練し、かつ、150℃でプレスしてシートを得た。

【0043】

（比較例 1～6）

電子線照射を行わないこと以外は、実施例 1～6 と同様にして、それぞれ比較例 1～6 とした。

（比較例 7）

疎水性多糖類誘導体およびモノマーを混練せず、ポリ乳酸のみを原料としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 7 とした。

（比較例 8）

疎水性多糖類誘導体だけを使用しなかったものを比較例 8 とした。

（比較例 9）

T A I C の代わりに T M P T を 3 重量%使用したこと以外は実施例 3 と同様にした。

（比較例 10）

架橋型多官能性モノマーを使用しなかったこと以外は、実施例 6 と同様にした。

【0044】

以上の実施例 1～6、および比較例 1～10 の違いを表 1 にまとめた。

【0045】

【表1】

	脂肪族ポリエステル	疎水性多糖類誘導体		モノマーと濃度	電子線照射量	形状保持性評価	
		種類	配合			80℃	150℃
実 施 例							
1	ポリ乳酸	酢酸エステルスターチ	5 部	T A I C 3 %	5 0 k G y	○	△
2			10部			○	○
3			30部			○	○
4		酢酸エステルセルロース	10部			○	○
5			30部			○	○
6	ポリブチレンサクシネート	脂肪酸エステルスターチ	30部			○	○
比 較 例							
1	ポリ乳酸	酢酸エステルスターチ	5 部	T A I C 3 %	0 k G y	×	×
2			10部			×	×
3			30部			×	×
4		酢酸エステルセルロース	10部			×	×
5			30部			×	×
6	ポリブチレンサクシネート	脂肪酸エステルスターチ	30部			×	×
7	ポリ乳酸	無し		無し	5 0 k G y	×	×
8				T A I C 3 %		○	×
9		酢酸エステルスターチ	30部	T M P T 3 %		○	×
1 0	ポリブチレンサクシネート	脂肪酸エステルスターチ	30部	無し			○

【0046】

表中、○は試験前後で変化無し、△は曲がる等多少の変化が見られたこと、×は完全に倒れて形状を維持できなかったことを示す。

【0047】

以上の実施例1～6および比較例1～10について、ガラス転移点以上の温度における耐熱性向上効果を評価するため、80℃及び150℃における形状保持性を評価した。評価は、各実施例および比較例の電子線照射量50kGyのサンプルにて行った。その結果を表1に付けて表記する。

【0048】

また、照射による分子の架橋程度を評価する目的で、各実施例および比較例のサンプルの照射量とゲル分率の関係を測定した。その結果を図1に示す。

さらに、ガラス転移点以上におけるヤング率の向上効果をみるために、実施例1～3および比較例7～8の電子線照射量50kGyのサンプルについて、100℃引張試験における強度伸び曲線を測定し、その結果を図2に示す。

【0049】

以下に各評価の評価方法は下記の通りである。

【0050】

(1) 形状保持性評価

各実施例および比較例のシートを、長さ10センチ幅1センチの長方形に切り出したものを、幅がシートの厚みと等しい1ミリで、深さが1センチの溝に、サンプルの長辺が上下になるようにほぼ垂直に立てる。これを80℃の恒温槽に入れて1時間後にサンプルが自立しているかどうかを評価した。評価は80℃以外に150℃でも行った。

【0051】

(2) ゲル分率評価

前述したゲル分率測定方法を同一の方法、即ち、各シートの所定量を200メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム液の中で48時間煮沸したのちに、クロロホルムに溶解したゾル分を除いて残ったゲル分を得る。50℃24時間で乾燥してゲル中のクロロホルムを除去してゲル分の乾燥重量を測定し、以下の式でゲル分率を計算する。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$

【0052】

(3) 高温引張試験評価

幅1cm長さ10cmの長方形に、サンプルを成型したのちに、100℃恒温槽内でチャック間2cm、引張速度10mm/分にて引っ張り、破断するまでの伸びと、抗張力を測定した。測定はサンプルが該恒温槽内で同温度に達したあとに行った。

【0053】

(実施例および比較例の評価結果)

形状保持性については、表1に示したように、ポリ乳酸のガラス転移点である60℃を越える80℃においては、実施例1～6の全部と比較例8～10のサンプルは、加熱前後で変化無かったが、比較例1～7はシートがとけて倒れるなど形状が保持できなかった。

更に、融点付近の150℃では、実施例1だけはシートが曲がってしまって形状に変化が見られたが、他の実施例2～6は良好な形状保持性を示した。

【0054】

ゲル分率については、図1に示すように、実施例1～6は電子線照射によって架橋が進んで、混合した脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーが一体化し、ピークは68～95%に達していた。実施例1～3は照射量が50kGy付近でピークに達し、実施例4、5、6は100kGyでピークに達していた。照射量が100kGyを越えると、特に電子線分解性であるポリ乳酸を配合した例では逆に分解が始まってゲル分率が低下していく傾向が見られた。

比較例でも、ポリ乳酸とTAICを配合した比較例8は実施例同様に架橋した。比較例9はTMPが製造時の熱で架橋を起こしてしまい、電子線照射時には架橋機能を失い、照射しても分解していくことが判った。

【0055】

高温時における抗張力と伸びについては、図2に示すように、100℃の測定条件下において、ポリ乳酸のみの比較例7では抗張力がほとんどなく引っ張ればいくらか伸びるようになってしまうが、ポリ乳酸にTAICをいれて架橋した比較例8は多少抗張力を示すが十分ではなかった。

これに対して、実施例1～3では抗張力が30～70g/mm²で、伸び率が20～50%程度で、疎水性多糖類誘導体の配合量が増えるにつれて抗張力が上昇し、と伸びの低下が見られ、即ち、ヤング率が上昇して、形状保持性が上がっていくことが認められた。

【0056】

上記実施例と比較例との評価より、ポリ乳酸は60℃以上ではヤング率が激減し、材質的に極めて柔らかくなってしまうために、形状保持が困難になる。TAIC等のモノマーの添加による架橋で形状保持性は多少上がるが、不十分であることが確認できた。

また、疎水性多糖類誘導体の酢酸エステルスターチや酢酸エステルセルロースは、同様にTAICで架橋する上に、ポリ乳酸のガラス転移点以上でも非常に高いヤング率を示す。これらはポリ乳酸の融点付近においても明確な融点を示さずヤング率があまり下がらないことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

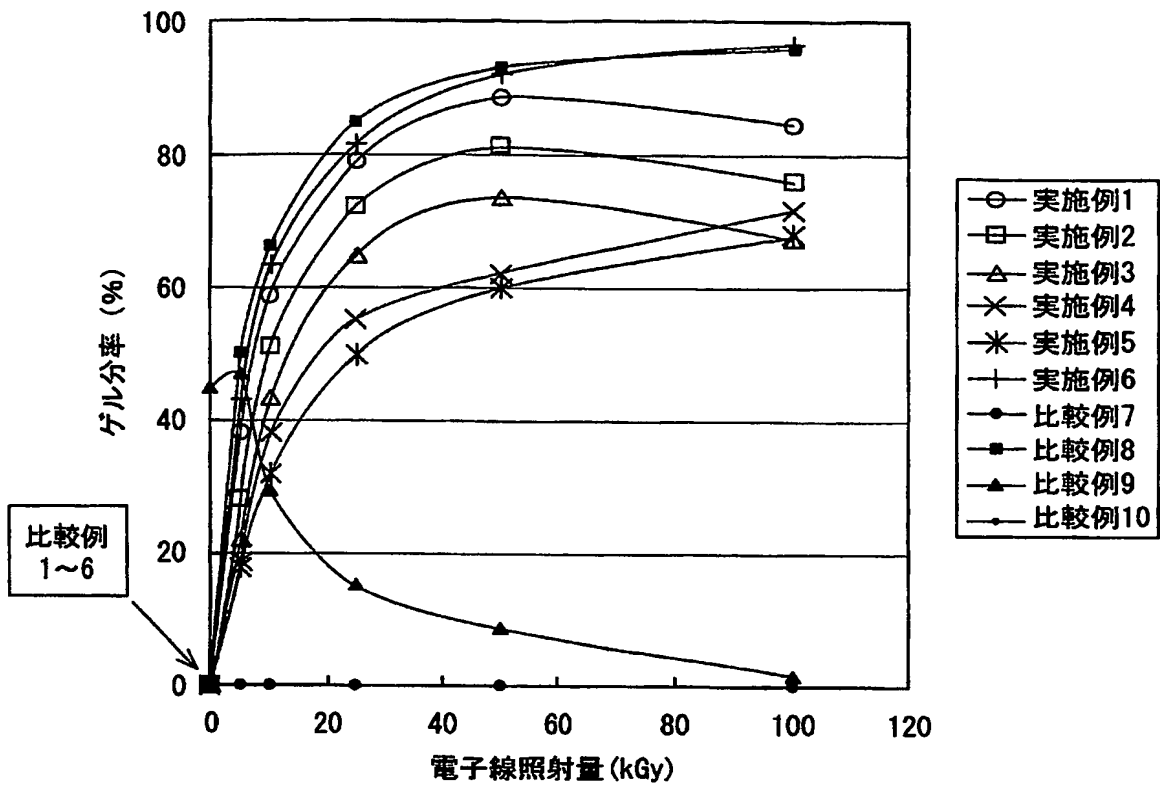
【0057】

【図1】本発明の実施例1～6および比較例1～10について、電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

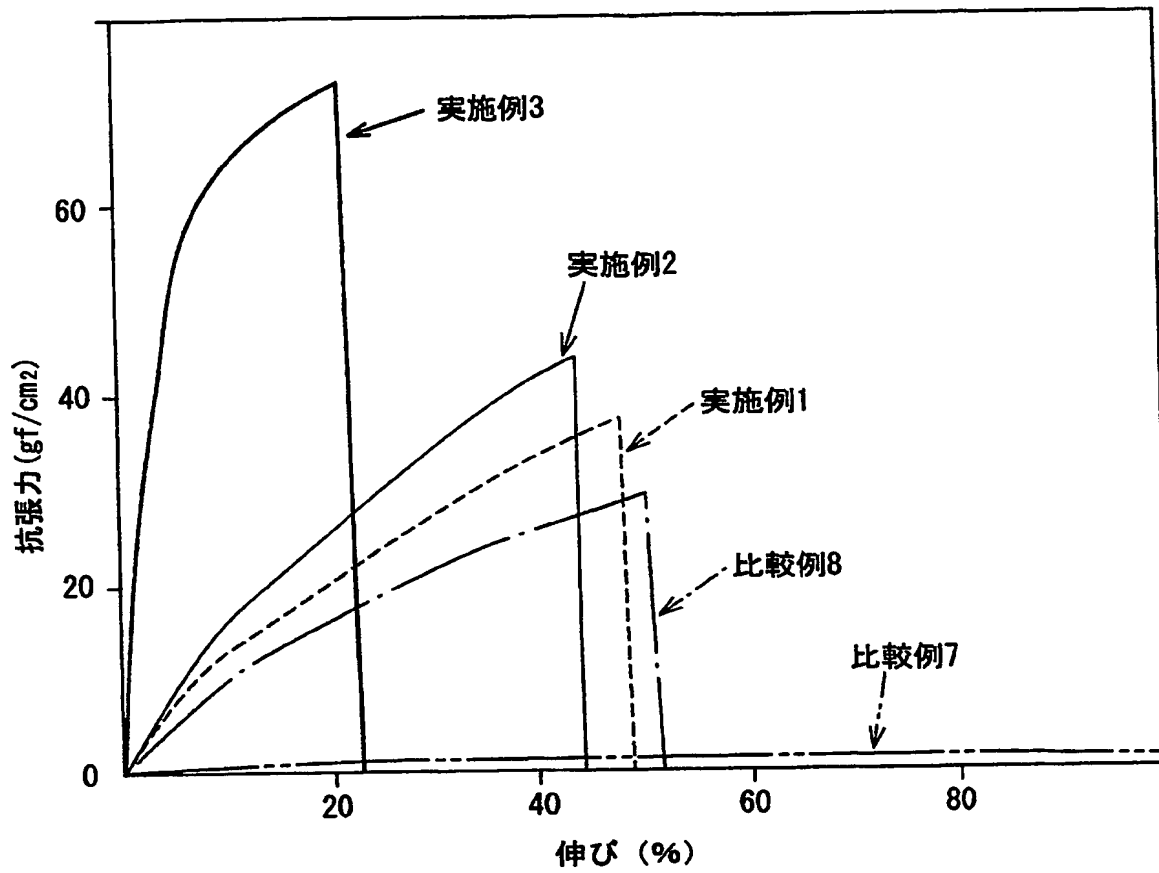
【図2】本発明の実施例1～3および比較例7～8についての、100℃における引張試験で抗張力と伸びの関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性を有する架橋物において、高温環境下でも形状保持力を持たせ、耐熱性を有するものとする。

【解決手段】 生分解性脂肪族ポリエスエル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの3つを生分解性脂肪族ポリエスエルの融点以上の温度において混合した後に、該混合物を成形し、該成形品に電離性放射線を照射し、生分解性脂肪族ポリエスエルと疎水性多糖類誘導体とを一体化させている。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 9 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 9 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	千葉県柏市末広町 1 4 番 1 号
氏 名	日本原子力研究所

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 9 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 9 1 0 9 9 0 6]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 8 月 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地
氏 名 住友電工ファインポリマー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 2 月 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目 9 5 0 番地
氏 名 住友電工ファインポリマー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.